

421748

CLAS. C22B

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE LA
PATENTE DE INVENCION

Que se solicita por 20 años para España

A favor de Empresa Auxiliar de la Industria, S.A. AUXINI
Entidad española domiciliada en
M a d r i d, Plaza de Salamanca número 8

"PROCEDIMIENTO PARA EL BENEFICIO DEL PLOMO DE CENIZAS DE
TOSTACION DE PIRITAS Y MINERALES AFINES"

del que son inventores: Prof. Dr. Angel VIAN ORTUÑO
Prof. Dr. Segundo JIMENEZ GOMEZ
Dr. Federico FERNANDEZ TORNERO
Lcdo. Luis SOBRINO PORTELA

Madrid, 22 DIC. 1973

MEMORIA DESCRIPTIVA

de la PATENTE DE INVENCION que se solicita por 20 años para España, a favor de EMPRESA AUXILIAR DE LA INDUSTRIA, S.A. AUXINI, entidad española domiciliada en Madrid, Plaza de Salamanca, 8, por:

"PROCEDIMIENTO PARA EL BENEFICIO DEL PLOMO DE CENIZAS DE TOSTACION DE PIRITAS Y MINERALES AFINES"

del que son inventores: Prof. Dr. Angel VIAN ORTUÑO
Prof. Dr. Segundo JIMENEZ GOMEZ
Dr. Federico FERNANDEZ TORNERO
Icdo. Luis SOBRINO PORTELA

-
- Es un hecho conocido, que la aparición en el mercado mundial de considerables cantidades de azufre elemental, en ocasiones de forma obligada, ha exigido modificar la tecnología y objetivos del tratamiento de los minerales piríticos y de las menas sulfuradas afines, para mantenerse en competencia frente al azufre. Es igualmente conocido, que la utilización siderúrgica del Fe_2O_3 contenido como componente básico en las cenizas obtenidas en la tostación de piritas, está limitada y condicionada por las impurezas no férreas que les acompañan, siendo preciso someterlas a los adecuados tratamientos de eliminación, para obtener el denominado "mineral púrpura". Sucede también que, en la actualidad, los tratamientos de purificación o separación de los metales no férreos, han sido potenciados por la progresiva demanda de los mismos y como consecuencia de su cotización en aumento constante.
5. La situación es tal, que la recuperación de metales no férreos puede constituir, en sí misma, el objetivo del beneficio de estos minerales, con independencia de que las cenizas férricas puedan destinarse o no, a su beneficio siderúrgico.
- 10.
- 15.
- 20.

- Se conocen métodos en los que se consigue separar los metales no férreos volatilizándolos en forma de cloruros, pero, en general, requieren altas inversiones en inmovilizado y su rentabilidad puede ser dudosa cuando el contenido de metales no férreos sea escaso. En otros, como pueden ser las tostaciones clorurantes o sulfatantes, se dejan los metales bajo la forma de especies solubles en disoluciones acuosas, ácidas o alcalinas. La más frecuente es la lixiviación sulfúrica, que solubiliza el cinc y el cobre. Sin embargo, el plomo pasa a sulfato durante las diferentes fases de la tostación, siendo ineficaz la lixiviación sulfúrica. La recuperación de este elemento se ha realizado por lixiviación con disoluciones de cloruro sódico, pero esta forma de operar no está exenta de dificultades, que repercuten de forma negativa en la economía del procedimiento. Por una parte, el plomo se precipita en forma de cloruro, por enfriamiento de la lejía en que ha sido solubilizado; este producto es de difícil comercialización y lleva, además, implícita la pérdida de iones cloruros derivada de su estequiometría. Por otra parte, la progresiva acumulación de sulfatos, a medida que la lejía solubilizante se recircula, determina una pérdida de eficacia extractiva, hasta hacerla prácticamente inútil a la 4ª ó 5ª reutilización. Emplear en cada ciclo una lejía fresca solubilizante, supone un consumo tan elevado de cloruro sódico, que hace prácticamente inviable el procedimiento.

- En los últimos años se ha intentado la recuperación del plomo por extracción con aminas alifáticas, que forman complejos solubles, a partir de los cuales se precipita el plomo con CO_2 y se recircula la amina extractora. Según los antecedentes bibliográficos, con este procedimiento se alcanzan elevados rendimientos de extracción; sin embargo, no se conocen instalaciones industriales, debido posiblemente a que las pérdidas de amina, aunque no son muy grandes, inciden de forma notable en los costos como consecuencia del elevado precio de estos productos.

- Nuestro invento viene a resolver todas estas dificultades, al haber comprobado que la pérdida de eficacia extractiva sólo es acusable a partir de concentraciones de sulfato que oscilan entre 3 y 15 gr/l, dependiendo del contenido de plomo, siendo posible regenerar la solución a niveles inferiores por precipitación parcial de los sulfatos, como sulfato de calcio. Por otra parte, hemos estudiado las condiciones operativas más idóneas para realizar la conversión del cloruro de plomo en carbonato de plomo, mediante carbonato cálcico, con lo que se consiguen múltiples ventajas:
- 60. a) un producto de plomo de mejor comercialización por ser más concentrado y por anular los riesgos de la contaminación clorhídrica en la fusión del plomo, b) se recupera el ión Cl^- fijado inicialmente al plomo, y c) se utiliza el ión calcio,
 - 65. aportado por el carbonato de calcio, como agente de precipitación de los sulfatos. Asimismo, hemos encontrado la concentración mínima de cloruros que permite simultáneamente la solubilización del sulfato de plomo y su mantenimiento en forma de un complejo clorurado cuya ionización preferente conduzca después a un precipitado de cloruro de plomo puro, de tal manera que el carbonato de plomo final, está prácticamente exento de otros metales.
 - 70.
 - 75.

En síntesis, nuestro procedimiento consta de las siguientes etapas:

- 80. a) Lixiviación de las cenizas con una lejía base de cloruro sódico, que puede contener, además, sulfatos en cantidad no superior a 15 gr/l.
- b) Separación por enfriamiento y subsiguiente filtración del cloruro de plomo extraído según a).
- 85. c) Conversión, por reacción heterogénea, del cloruro de plomo separado en b), en carbonato de plomo, por precipitación con carbonato cálcico en suspensión, reservando el clo

ruro cálcico residual para regenerar la lejía extractora.

- d) Regeneración de la lejía extractora principal, rica ahora en SO_4^{--} , precipitando este ión al estado de sulfato cálcico por adición de la disolución de cloruro cálcico procedente de la obtención de carbonato de plomo según c).

- La solubilización del sulfato de plomo con cloruros solubles o con ClH , es un fenómeno conocido, supuesto que,
95. desde hace tiempo, se sabe de la existencia de iones tales como Cl_4Pb^- , Cl_3Pb^- , cuyos pK de estabilidad, valen, respectivamente: -0,3, -0,1. Por esta circunstancia, ha sido objeto especial de nuestra investigación, y constituye una innovación respecto a los procedimientos más convencionales para separar
100. el plomo, determinar los iones predominantes para cada concentración a fin de elegir el intervalo óptimo de concentraciones de cloruro que condujera a una lejía en la que la especie predominante sea Cl_3Pb^- , con objeto de que, existiendo una diferencia de estabilidad suficientemente acusada con el $\text{Cl}_4\text{Pb}^{2-}$
105. permita que la mayor parte del plomo sea precipitado como cloruro por enfriamiento, mientras que el plomo que se mantiene disuelto, en equilibrio, como $\text{Cl}_4\text{Pb}^{2-}$, pueda ser recirculado sin que ello afecte a la capacidad solubilizante de la lejía.
- Por ello, y supuesto que como agente aportador de cloruros, se
110. utiliza cloruro sódico, la concentración de cloruro sódico en la lejía lixivadora puede variar entre el 10 y el 40 % en peso, condicionada a la proporción de plomo que exista en las cenizas de partida. Dada la composición más frecuente de muestras piritas y minerales complejos, e incluso de los concentra
115. dos de flotación, la concentración preferible de cloruro sódico, es de 20 %.

- Igualmente, ha sido necesario estudiar la relación ceniza/lejía de lixiviación, para hacer compatibles los factores químicos anteriormente apuntados con los meramente mecánicos de permeabilidad, empaque y logro de un buen contacto entre
- 120.

el sólido y la solución, para conseguir una cinética extractiva que no exigiera tiempos de contacto excesivamente elevados. Así, empleando una relación ceniza/lejía comprendida entre 1/1 y 1/6, preferiblemente entre 1/4 y 1/6, bastan

125. tiempos de contacto, en operación dinámica, de 5 a 20 minutos, preferiblemente de 10 a 15, para conseguir solubilizar el plomo en proporciones superiores al 90 %.

Teniendo en cuenta que el pK del equilibrio de disociación $\text{Cl}_3\text{Pb}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{Pb} + \text{Cl}^-$, a temperatura ambiente, es

130. relativamente elevado y que el producto de solubilidad del Cl_2Pb , también a temperatura ambiente, es bastante pequeño ($10^{-4,67}$), se precisa realizar el proceso de reacción-lixivación a una temperatura comprendida entre 40°C y la de ebullición, preferiblemente a 95°C, para evitar que el
135. Cl_2Pb quede precipitado en la ceniza y su separación exija después un lavado intenso en caliente. Es evidente, que el factor temperatura, dentro de los límites señalados, favorece también la cinética de la reacción solubilizante.

A la salida del reactor de lixiviación, y previa separación y lavado de la ceniza, se precipita el Cl_2Pb , por enfriamiento de la lejía obtenida en la lixiviación. Como agente de refrigeración, se puede utilizar la misma lejía lixivadora que, de esta manera, se precalienta antes de la entrada al reactor de lixiviación, de forma tal, que este

145. aprovechamiento de calor, constituye una notable economía en el proceso global.

El Cl_2Pb precipitado se transforma, como se ha dicho, en CO_3Pb y/o carbonato básico de plomo, según la reacción:

150.
$$\text{CO}_3\text{Ca} + \text{Cl}_2\text{Pb} \rightleftharpoons \text{CO}_3\text{Pb} + \text{Cl}_2\text{Ca}$$

En principio, esta reacción presentaba la dificultad de hacer reaccionar un producto muy insoluble como es el carbonato cálcico con otro, relativamente poco soluble,

- como es el cloruro de plomo. La solubilidad del cloruro de plomo en agua a 100°C es de 33,4 gr/l, mientras que la del carbonato cálcico, también a la misma temperatura es de 0,02 gr/l. La solubilización previa de ambos compuestos resultaría técnicamente inviable, como consecuencia de los elevados volúmenes de agua caliente que serían precisos.
155. No obstante, aprovechando las pequeñas solubilidades, hemos estudiado la posibilidad de realizar la reacción con la mínima cantidad de agua posible, operando con los productos reaccionantes en suspensión, ya que las pequeñas cantidades de Cl_2Pb y CO_3Ca que se solubilizan, desplazan el equilibrio hacia la solubilización de nuevas cantidades de productos reaccionantes. La relación agua/sólidos reaccionantes, referidos éstos al peso total de ambos, y aportando el CO_3Ca en cantidad estequiométrica a la del Cl_2Pb , oscila entre 2/1 y 6/1, preferiblemente entre 2/1 y 4/1. La temperatura a que ha de realizarse esta fase, está comprendida entre 50°C y 90°C, preferiblemente 80-90°C. Asimismo, el tiempo necesario para conseguir una transformación prácticamente total oscila entre 20 y 60 minutos, siendo el más aconsejable entre 30 y 40 minutos.
160. Obtenido y separado el CO_3Pb , bien como tal o como carbonato básico, queda una disolución de Cl_2Ca que sirve para regenerar la solución lixivadora, ya que al incorporarla a ésta, se reincorporan los cloruros inicialmente separados como Cl_2Pb y se precipita el sulfato de calcio hasta los límites de contenido en sulfato requeridos para que esta solución recupere toda su capacidad solubilizante del plomo y pueda ser reutilizada en la lixiviación.
165. A continuación, se incluye un ejemplo aclarativo, y no limitativo, del procedimiento.
170. Se dispone de una ceniza, procedente de tostación de un mineral sulfurado, cuyo contenido en Pb es del 10,0%.

Se trata 1 Tm de esta ceniza con 5176 litros de una disolución que contiene:

| | | |
|------|--------------------|---------------|
| 190. | Cl^- | : 117,17 gr/l |
| | Na^+ | : 76,02 " |
| | SO_4^{2-} | : 3,86 " |
| | Pb^{2+} | : 3,04 " |
| | Ca^{2+} | : 0,92 " |

195. Ultimado el tratamiento, se filtra y se lava en caliente, obteniéndose un residuo de 856 Kg de ceniza empapada con 321 litros de agua. El contenido en plomo referido a ceniza seca es de 0,58 %. El agua utilizada para el lavado es parte de la que se evapora y condensa en el tratamiento de lixiviación.

200. Las lejías de lavado, unidas a las resultantes de la separación de la ceniza, dan lugar a un volumen de 4679 litros, cuya composición es:

| | | |
|------|--------------------|---------------|
| 205. | Cl^- | : 129,62 gr/l |
| | Na^+ | : 84,10 " |
| | SO_4^{2-} | : 13,69 " |
| | Pb^{2+} | : 23,90 " |
| | Ca^{2+} | : 1,01 " |

210. Por enfriamiento de esta disolución, se separan 124,49 Kg de Cl_2Pb , los cuales se tratan aparte con 44,80 Kg de CO_3Ca , en una suspensión en caliente con 500 litros de agua, teniendo lugar la transformación en CO_3Pb (119,61 Kg) prácticamente puro. Dicha transformación puede realizarse también con otros carbonatos cuyo catión dé origen a sulfatos insolubles, como puede ser el bórico, con el que se lograría un rendimiento de precipitación de sulfatos más elevado dada la menor solubilidad del sulfato bórico; no obstante, y teniendo en cuenta que no es necesario agotar la totalidad de los sulfatos en la lejía de recirculación,

215.

es preferible emplear el carbonato cálcico por su menor
220. precio. Separado el CO_3Pb por filtración, se obtienen 500
litros de una lejía A, cuya composición es:

| | | | |
|------|--------------------|----------|------|
| | Cl^- | : 67,410 | gr/l |
| | Na^+ | : 2,186 | " |
| | SO_4^{2-} | : 0,356 | " |
| 225. | Pb^{2+} | : 0,100 | " |
| | Ca^{2+} | : 36,320 | " |

Debe hacerse notar, que la adición de los 500 li-
tros de agua, se realiza en dos fracciones, para que la se-
230. gunda sirva al mismo tiempo de lavado y el CO_3Pb separado
sea de elevada pureza.

La lejía obtenida en la separación del carbonato
de plomo contiene los iones calcio necesarios para precipi-
tar los iones sulfato procedentes del plomo existentes en
235. la disolución residual de la filtración del Cl_2Pb por en-
friamiento. Al mezclar una y otra se separan 62,45 Kg de
sulfato cálcico, los cuales se lavan con 20 litros de agua,
de los que 10 litros quedan retenidos por el mismo SO_4Ca .
Las aguas de lavado, quedan así en condiciones de unirse a
240. los 5166 litros restantes, para ser recirculados e iniciar
una nueva operación de extracción del SO_4Pb existente en
otro lote de cenizas.

Hay que hacer notar, que el volumen de agua emplea-
do en la transformación del cloruro de plomo en carbonato
245. de plomo y en el lavado de éste y del sulfato de calcio, se
puede obtener del volumen de agua condensada en el reactor
de lixiviación, y una adición complementaria.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento
y la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse cons-
250. tar que las especificaciones anteriormente indicadas son
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-
ren su principio fundamental, siendo lo que constituye la

esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por veinte años en España, las siguientes

REIVINDICACIONES

260. 1a) Procedimiento para el beneficio del plomo de cenizas de tostación de piritas y minerales afines, caracterizado porque éstas se someten a un tratamiento con disoluciones de cloruros solubles, de forma tal que se obtiene una disolución que contiene el plomo en forma de complejos solubles, y de la que por enfriamiento se separa de la lejía principal el cloruro de plomo, que posteriormente se transforma en carbonato de plomo, insoluble, mediante tratamiento con carbonato cálcico, quedando así una disolución que se incorpora a la principal, para eliminar de esta lejía principal el exceso de iones sulfato al precipitarlos como sulfato cálcico, de forma que la solución lixiviante queda regenerada y en condiciones para su recirculación.

275. 2a) Procedimiento según reivindicación 1a, caracterizado porque la lejía lixivadora de cloruros puede estar formada por cloruro de sodio, potasio, calcio, ferroso, férrico o mezclas de éstos, así como por cualquier otros cloruro soluble.

3a) Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración salina de cloruros en la lejía lixivadora oscila entre 10 % y 40 %, preferiblemente entre 15 % y 25 %.

280. 4a) Procedimiento según reivindicación 1a, caracterizado porque la relación sólido/líquido, en la etapa de lixiviación, oscila entre 1/1 y 1/6, preferiblemente entre 1/4 y 1/6.

ME

285. 5a) Procedimiento según reivindicación 1a, caracterizado porque la temperatura de lixiviación oscila entre 40°C y la de ebullición, preferiblemente 95°C.

290. 6a) Procedimiento según reivindicaciones 1a a 5a, caracterizado porque la disolución procedente del reactor de lixiviación se desplomiza parcialmente por enfriamiento, utilizando como agente refrigerante la lejía lixivadora regenerada.

295. 7a) Procedimiento según reivindicación 1a, caracterizado porque el cloruro de plomo precipitado por enfriamiento de la lejía obtenida en la lixiviación, se transforma en carbonato de plomo por reacción en sistema heterogéneo con carbonato cálcico, manteniendo en suspensión acuosa los reactantes y productos de reacción.

300. 8a) Procedimiento según reivindicaciones 1a y 7a, por el que la relación líquido/sólidos reactantes, en la transformación del cloruro de plomo en carbonato de plomo, oscila entre 2/1 y 6/1, preferiblemente entre 2/1 y 4/1.

305. 9a) Procedimiento según reivindicaciones 1a, 7a y 8a, por el que la temperatura a la que se realiza la transformación del cloruro de plomo en carbonato, oscila entre 50°C y 90°C, preferiblemente entre 80°C y 90°C.

310. 10a) Procedimiento según reivindicaciones 1a, 7a, 8a y 9a, por el que la disolución de cloruro cálcico resultante de la transformación del cloruro de plomo en carbonato se emplea para regenerar la capacidad solubilizante de la lejía lixivadora, por precipitación, como sulfato de calcio, de los iones sulfatos procedentes del plomo solubilizado en un ciclo previo.

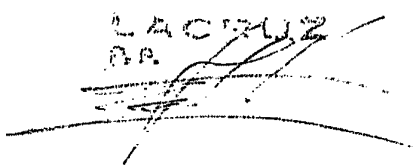
315. 11a) Procedimiento según reivindicaciones 1a y 10a por el que el contenido de iones sulfato en la lejía de recirculación regenerada oscila entre 3 gr/l y 15 gr/l, pero preferiblemente entre 3 gr/l y 5 gr/l.

ME

12ª) Procedimiento para el beneficio del plomo de cenizas de tostación de piritas y minerales afines.

Tal y como se reivindica y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria que consta de once hojas mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 22 de

LACRUZ
SA.


me